



UNIwersYTET JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

# ***Charakterystyka redoksowa półprzewodnikowych materiałów fotokatalitycznych***

***AUTOREFERAT***

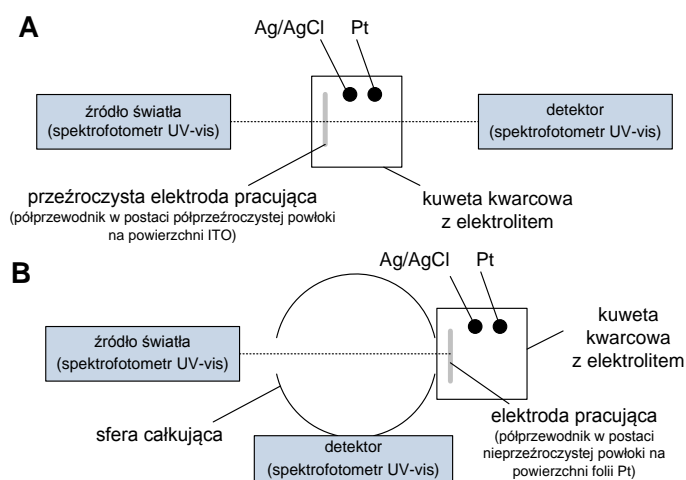
**Elżbieta Świętek**

*Praca wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierownictwem dr hab. Wojciecha Macyka, prof. UJ (promotor).*

Część pracy zrealizowano w ramach projektu badawczego PRELUDIUM pt. *Charakterystyka redoksowa półprzewodnikowych materiałów fotokatalitycznych metodą spektroeletrochemiczną – rozwinięcie metody i jej zastosowanie w badaniach materiałów tlenkowych i siarczkowych* finansowanego przez NCN (projekt 2011/01/N/ST5/05542).

Wykorzystanie materiału półprzewodnikowego w procesach fotokatalitycznych uwarunkowane jest odpowiednimi potencjałami redoks krawędzi pasm przewodnictwa i walencyjnego oraz szerokością pasma wzbronionego. O ile wartość odpowiadająca szerokości pasma wzbronionego może być wyznaczona stosunkowo łatwo np. z pomiarów widm absorpcyjnych, to wyznaczenie wartości potencjałów krawędzi pasm, które zależą nie tylko od rodzaju i struktury materiału półprzewodnikowego, z którego wykonana jest elektroda, ale również od warunków zewnętrznych, między innymi od pH elektrolitu, przysparza już trudności. W publikacjach naukowych omawiających właściwości redoksove materiałów półprzewodnikowych, w obecności których zachodzą procesy indukowane światłem, brakuje często informacji o wartościach potencjałów krawędzi pasm. Wynika to przede wszystkim z faktu, że opisane w literaturze metody pozwalające na wyznaczenie potencjału równoważnego z potencjałem dolnej krawędzi pasma przewodnictwa mają niestety ograniczoną stosowalność, a ich wykorzystanie bywa czaso- i pracochłonne.

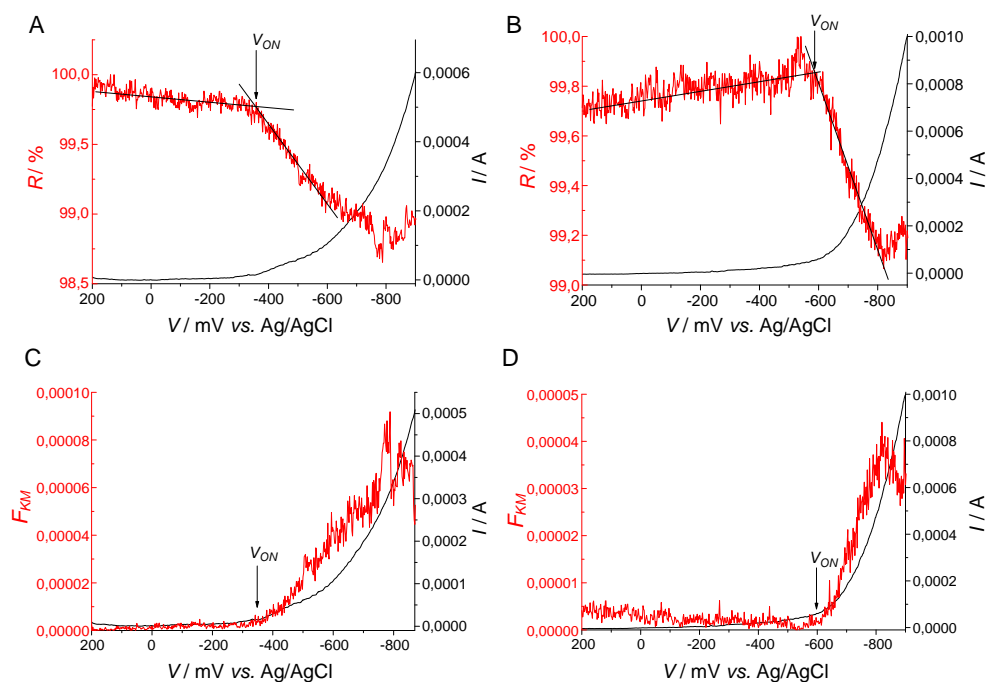
Celem niniejszej pracy było opracowanie rozwinięcia metody opartej na pomiarach spektroelektrochemicznych, która pozwala charakteryzować właściwości redukujące różnych materiałów półprzewodnikowych z uwzględnieniem wpływu modyfikacji strukturalnej oraz powierzchniowej, jak również wpływu warunków pomiarowych na otrzymane wartości. W tym celu zestawiono układ aparaturowy pozwalający na wykonywanie takich pomiarów według schematu przedstawionego na *rysunku 1*.



**Rysunek 1.** Schemat przedstawiający układ pomiarowy pozwalający na wykonanie pomiarów spektroelektrochemicznych: A) dla pomiarów zmian w widmie absorpcyjnym B) dla pomiarów zmian w widmie odbiciowym.

Metoda spektroelektrochemiczna opiera się na rejestrowaniu zmian w widmie absorpcyjnym/odbiciowym materiału półprzewodnikowego przy zadanej długości fali,

związanych ze zmianą gęstości elektronowej w paśmie przewodnictwa.<sup>1</sup> Pomiar zmian reflektancji w funkcji potencjału pozwolił na wyznaczenie potencjału, w którym następuje elektrochemiczna redukcja materiału półprzewodnikowego związana z pułapkowaniem elektronów w dostępnych stanach energetycznych w pobliżu dna pasma przewodnictwa. Wyniki otrzymane dla badanej próbki TiO<sub>2</sub> (P25) zostały przedstawione na rysunku 2.



**Rysunek 2.** Zmiany reflektancji rejestrowane przy  $\lambda = 700$  nm w funkcji potencjału elektrody pracującej wykonanej z TiO<sub>2</sub> naniesionego na folię platynową zanurzoną w 0,1 mol/dm<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub>: A) w pH = 6,0; B) w pH = 10,5. Zmiany absorbcacji otrzymane na podstawie zmian reflektancji z wykorzystaniem funkcji Kubelki-Munka: C) w pH = 6,0; D) w pH = 10,5.

Na wykresach przedstawiających zmiany reflektancji (lub funkcji Kubelki-Munka) elektrody pracującej, wykonanej z TiO<sub>2</sub> naniesionego na folię platynową w funkcji potencjału, widoczny jest wyraźny skok związany ze zmianą gęstości elektronowej w paśmie przewodnictwa materiału. Spadek reflektancji (wzrost absorbcacji) przy długościach fali ok. 700-800 nm związany jest z obecnością elektronów zlokalizowanych w objętości i na powierzchni półprzewodnika oraz wolnych elektronów obsadzających dostępne poziomy w paśmie przewodnictwa.<sup>2,3,4,5</sup>

<sup>1</sup> G. Boschloo, D. Fitzmaurice. Spectroelectrochemical investigation of surface states in nanostructured TiO<sub>2</sub> electrodes. *J. Phys. Chem.* 1999, Tom 103, 2228-2231.

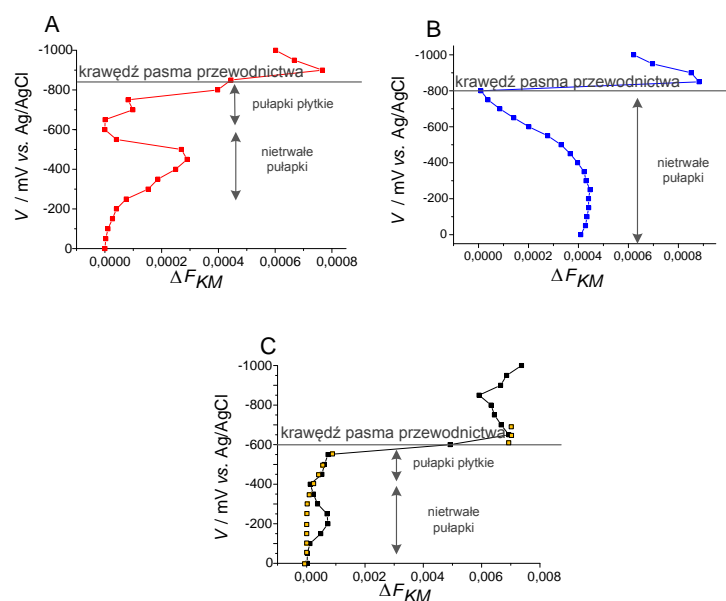
<sup>2</sup> E. Świętek, K. Pilarczyk, J. Derdzińska, K. Szaciłowski, W. Macyk. Redox characterization of semiconductors based on electrochemical measurements combined with UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, Vol. 15, 14256-14261, pp. 15 (2013) 14256-14261.

<sup>3</sup> B. Enright, G. Redmond, D. Fitzmaurice. Spectroscopic determination of flatband potentials for polycrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes in mixed solvent systems. *J. Phys. Chem.* 1994, Tom 98, 6195-6200.

<sup>4</sup> G. Redmond, D. Fitzmaurice. Spectroscopic determination of flatband potentials for polycrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes in nonaqueous solvents. *J. Phys. Chem.* 1993, Tom 97, 1426-1430.

Potencjał, przy którym zachodzi zmiana reflektancji,  $V_{ON}$ , może być wyznaczony z przebiegu  $R(V)$  lub  $F_{KM}(V)$ . Potencjał ten jest związany z dostępnymi poziomami energetycznymi w pobliżu dna pasma przewodnictwa. Potencjał, przy którym elektrony są pułpkiowane w centrach  $Ti^{III}$  dla elektrody wykonanej z P25, wynosi dla  $pH = 7$   $-0,02 \pm 0,01$  V vs. SHE. Jest on znacznie wyższy od potencjału dolnej krawędzi pasma przewodnictwa wyznaczonego innymi metodami dla tego samego materiału.<sup>6</sup> Różnica ta wynika z faktu, że  $V_{ON}$  związany jest z dostępnymi stanami energetycznymi, które mogą również znajdować się w obrębie pasma wzbronionego. W materiale, jakim jest P25, istnieją liczne stany powierzchniowe związane z defektami sieciowymi (materiał nanometryczny, silnie zdefektowany, będący mieszaniną dwóch form krystalicznych  $TiO_2$ : rutyłu i anatazu). Metodę spektroelektrochemiczną wykorzystać można zatem również do scharakteryzowania stanów energetycznych leżących w pobliżu krawędzi pasma przewodnictwa.

Na *rysunku 3* przedstawiono wyniki pomiarów przeprowadzonych dla trzech postaci  $TiO_2$ , anatazu, rutyłu oraz mieszaniny tych dwóch form, P25. Zamiast przemiatania potencjałem, zastosowano modyfikację metody tj. schodkową zmianę potencjału. Zmianę reflektancji w funkcji czasu obserwowano przy ustalonym potencjale. W ten sposób zbadano proces pułpkiowania elektronów dla elektrody półprzewodnikowej umieszczonej w stałym zewnętrznym polu.



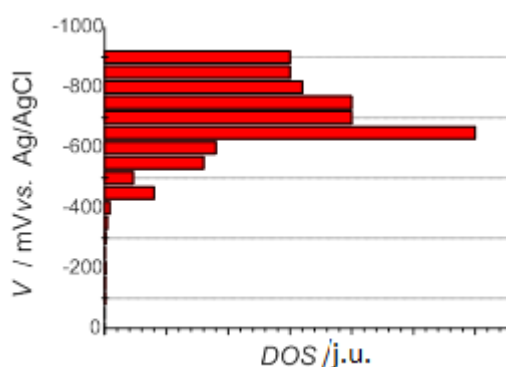
**Rysunek 3.** Zależność pochodnej funkcji Kubelki-Munka od potencjału dla A) anatazu, B) rutyłu, C) P25. Elektrolit: 0,1 M  $LiClO_4$ ;  $pH$  6,0;  $\lambda = 780$  nm.

<sup>5</sup> G. Rothenberger, D. Fitzmaurice, M. Gratzel. Spectroscopy of conduction band electrons in transparent metal oxide semiconductor films: optical determination of flatband potential of colloidal titanium dioxide films. *J. Phys. Chem.* 1992, Tom 96, 5983-5986.

<sup>6</sup> R. Beranek (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of  $TiO_2$ -based nanomaterials. *Adv. Phys. Chem.* 2011, DOI:10.1155/2011/786759.

Przedstawione wyniki implikują, że w każdym z badanych materiałów dostępne dla elektronów stany energetyczne mają inny rozkład i charakter. Pierwszy rodzaj stanów pułpkowych związany jest ze wzrostem absorbancji tylko w pewnym zakresie potencjałów i ponownym jej spadkiem po przekroczeniu zadanej wartości potencjału. Zmiana funkcji Kubelki-Munka ma w tym przypadku charakter nietrwały i wskazuje również na nietrwałość występujących stanów pułpkowych. Nośniki ładunków są pułpkowane w zależności od wartości zewnętrznego pola elektrycznego i w obecności domieszek – pułapek głębokich. Proces pułpkowania zachodzi z różnym prawdopodobieństwem, a wynikiem tego jest pojawienie się fali o określonej częstotliwości we wnętrzu takiego półprzewodnika. Częstotliwość fal zależy głównie od wartości zewnętrznego pola elektrycznego. Obserwowana nietrwałość absorbancji może być związana z istnieniem domieszek o charakterze pułapek głębokich. Z drugiej strony jednak, zmiany te obserwowane są przy stosunkowo niskich potencjałach, blisko dolnej krawędzi pasma przewodnictwa, co może również wskazywać nie tyle na obecność pułapek głębokich, co stanów powierzchniowych o nietrwałym charakterze, np. pochodzenia sorpcyjnego. W przypadku powtórnego przeprowadzenia pomiarów z użyciem tej samej elektrody, zmiany absorbancji związane z pułpkowaniem elektronów na tych stanach nie są obserwowane. Wyniki te wskazywać mogą na możliwość dezaktywacji takich stanów powierzchniowych, czyli na pasywację powierzchni elektrody. Stany elektronowe leżące tuż w pobliżu dolnej krawędzi pasma przewodnictwa, o charakterze płytkich pułapek elektronowych, obserwowane są przy niższych wartościach potencjału.

Biorąc pod uwagę fakt, że zmiana absorbancji jest proporcjonalna do zmiany obsadzenia dostępnych stanów energetycznych pewną liczbą elektronów, czyli jest zależna od zmiany gęstości elektronowej w pobliżu pasma przewodnictwa, istnieje możliwość wyznaczenia na jej podstawie rozkładu gęstości stanów elektronowych (rysunek 4).

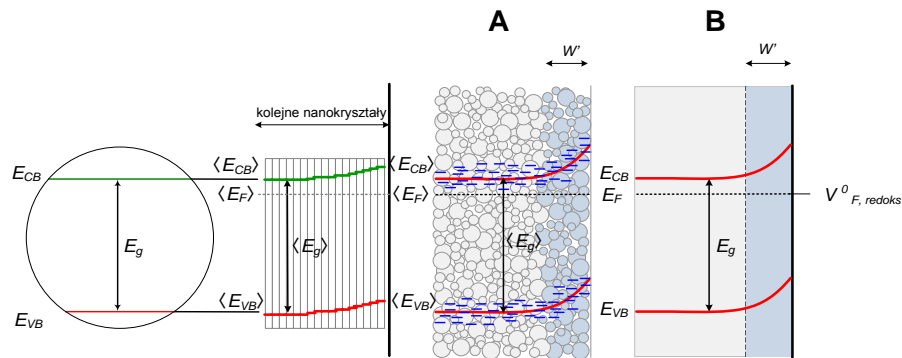


**Rysunek 4.** Rozkład gęstości stanów elektronowych wyznaczona dla elektrody półprzewodnikowej (P25) zanurzonej w  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KNO}_3$ ,  $\text{pH} = 5,6$ .

Ważną częścią niniejszej pracy było opracowanie rozszerzenia metody spektroelektrochemicznej w oparciu o wykorzystanie spektroskopii odbiciowej

i przeanalizowanie wpływu warunków pomiarowych na wartość wyznaczanego potencjału, w którym rozpoczyna się proces pułapkowania elektronów na dostępnych stanach energetycznych w pobliżu krawędzi pasma przewodnictwa,  $V_{ON}$ . Przedyskutowano wpływ takich parametrów, jak obecność tlenu w układzie, szybkość zmiany potencjału, wpływ pH) oraz rodzaju elektrolitu. Każdy z tych czynników wpływa znacząco na wartość wyznaczanego potencjału, w którym elektrony pułapkowane są na dostępnych stanach elektronowych leżących w obrębie pasma wzbronionego, w pobliżu dolnej krawędzi pasma przewodnictwa. Potwierdzono wpływ obecności tlenu w układzie na obniżenie wartości  $V_{ON}$ . Zwrócono uwagę na zależność uzyskanych wyników od zastosowanej prędkości przemiatania potencjałem, która wynika z różnej kinetyki procesu pułapkowania elektronów dla różnych materiałów. Przedyskutowano również zależność otrzymanych wartości  $V_{ON}$  od pH elektrolitu, zwracając szczególną uwagę na rolę jonów potencjałotwórczych, zwłaszcza w przypadku siarczków cynku i kadmu.

W ramach pracy przeprowadzono również syntetyczny opis metod charakterystyki właściwości redoksowych półprzewodnikowych materiałów fotokatalitycznych oraz zaproponowano nowy model transportu elektronów opisujący elektrody wykonane z nanokrystalicznych półprzewodników. Model ten oparty został na postulatcie istnienia w nanokrystalicznej warstwie półprzewodnika nieliniowego gradientu pola elektrycznego odpowiedzialnego za transport elektronów oraz na powstawaniu swoistego rodzaju przestrzennej warstwy ładunku, którą traktować należy w ujęciu makroskopowym (rysunek 5).



**Rysunek 5.** Schemat przedstawiający wygięcie pseudo-krawędzi pasm przewodnictwa i walencyjnego w ujęciu makroskopowym w wyniku zanurzenia nanokrystalicznej elektrody półprzewodnikowej w roztworze elektrolitu (A) oraz wygięcie pasm dla elektrody wykonanej z półprzewodnika mikrokrystalicznego (B).

Zdefiniowano nowe pojęcia *potencjału pseudo-pasma płaskiego* oraz *uśrednionego, efektywnego potencjału krawędzi pasma* dla warstwy nanocząstek półprzewodnika, które opisują właściwości termodynamiczne charakterystyczne dla granicy faz półprzewodnik-elektrolit, szczególnie prawdopodobieństwo międzyfazowego przeniesienia elektronów w przypadku nanokrystalicznych powłok półprzewodnikowych. Zaproponowany model tłumaczy występowanie efektu pojemnościowego w przypadku elektrod wykonanych z nanokrystalicznych materiałów

półprzewodnikowych oraz usprawiedliwia wykorzystanie metody opartej na pomiarach impedancji do wyznaczenia potencjału pasma płaskiego w przypadku nanokrystalicznej formy  $\text{TiO}_2$  (P25).

Szeroki wachlarz zastosowań nowej metody pomiarowej przedyskutowano bazując na pomiarach wykonanych dla różnych półprzewodników. Scharakteryzowano i porównano właściwości redukujące spułapkowanych elektronów dla tlenków i siarczków w odniesieniu do warunków pomiarowych, rodzaju elektrolitu, pH. Metoda spektroelektrochemiczna została wykorzystana również do określania przebiegu reakcji elektrodowych dla elektrod zbudowanych z materiałów półprzewodnikowych, które rzadko występują w jednej postaci krystalicznej, a często są mieszaniną różnych półprzewodników. Zastosowanie metody do określania zmian zachodzących w elektrodzie półprzewodnikowej przedstawiono na przykładzie pomiarów wykonanych dla  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz powstającego w trakcie pomiaru  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , zawierającego zarówno jony  $\text{Fe}^{2+}$  jak i  $\text{Fe}^{3+}$ . Metodę wykorzystano również do badania stanów powierzchniowych związanych z modyfikacją powierzchnią  $\text{TiO}_2$  heksafluorometalanami.

Mimo, że opracowana metoda spektroelektrochemiczna wydaje się być wygodnym narzędziem pozwalającym na scharakteryzowanie właściwości redoksowych różnych materiałów półprzewodnikowych, należy pamiętać o tym, że wyznaczone wartości potencjału silnie zależą od warunków pomiarowych, rodzaju półprzewodnika, wprowadzonych modyfikacji. Wykorzystanie metody do wyznaczania rozkładu gęstości stanów elektronowych, zwłaszcza powierzchniowych, w tym pochodzenia sorpcyjnego, implikuje konieczność wykonywania pomiarów w warunkach gazu obojętnego.

**DOROBEK NAUKOWY****Publikacje opublikowane:**

1. Marta Buchalska, Joanna Kunczewicz, **Elżbieta Świętek**, Przemysław Łabuz, Tomasz Baran, Grażyna Stochel, Wojciech Macyk, *Photoinduced hole injection in semiconductor-coordination compound systems*, Coordination Chemistry Reviews 257 (2013) 767-775 (IF: 12.110).
2. Denis Wiedemann, **Elżbieta Świętek**, Wojciech Macyk, Andreas Grohmann, *Copper(I) and Iron(II) Complexes of a Novel Tris(pyridyl)ethane-Derived N<sub>4</sub> Ligand: Aspects of Redox Behaviour and Bioinorganic Physicochemistry*, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie – ZAAC 639(8-9) (2013) 1483-149 (IF: 1.249).
3. **Elżbieta Świętek**, Kacper Pilarczyk, Justyna Derdzińska, Konrad Szaciłowski, Wojciech Macyk, *Redox characterization of semiconductors based on electrochemical measurements combined with UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy*, Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 14256-14261 (IF: 3.829).

**Publikacje w przygotowaniu:**

4. Marta Buchalska, Michał Pacia, Marcin Kobiela, Marcin Surówka, **Elżbieta Świętek**, Ewelina Wlazlak, Konrad Szaciłowski, Wojciech Macyk, *Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> modified with hexafluorometallates – fine tuning of redox properties by redox-innocent anions*, wysłana do J. Phys. Chem. C, w recenzji.
5. **Elżbieta Świętek**, Wojciech Macyk, *Spectroelectrochemical determination of redox properties of semiconducting oxides and sulphides*, w przygotowaniu.
6. **Elżbieta Świętek**, Kacper Pilarczyk, Konrad Szaciłowski, Wojciech Macyk, *Spectroelectrochemical method for surface characterization of semiconductors – method for determination of DOS for semiconducting metal oxides electrodes*, w przygotowaniu.
7. **Elżbieta Świętek**, Wojciech Macyk, *Characterization of the surface of iron oxides electrodes upon applied potential*, w przygotowaniu.



**Prezentacje konferencyjne:**

1. **Elżbieta Świętek**, Wojciech Macyk, *Enantioselective organic synthesis on surface-modified semiconductor photocatalysts*, Workshop on Photocatalysis and its Application in Removal of Contaminants, 17-18 marca 2010, Kraków, Polska (poster).
2. **Elżbieta Świętek**, Valerian Fouilloux, Wojciech Macyk, *Synthesis of organic compounds photocatalysed by cadmium sulphide*, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference "PANIC", 28-30 kwietnia 2010, Wrocław, Polska (referat).
3. **Elżbieta Świętek**, Mateusz Zborowski, Wojciech Macyk, *Charakterystyka redoksowa materiałów półprzewodnikowych – wyznaczenie potencjału pasma płaskiego wybranych fotokatalizatorów metodami spektroelektrochemicznymi I* Symposium *Postępy w badaniach i zastosowaniach fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu*, 9-10 maj 2011, Szczecin, Polska (referat).
4. **Elżbieta Świętek**, Wojciech Macyk, *Spectroelectrochemical determination of redox properties of semiconducting oxides and sulphides*, 7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications – SPEA7, 17-20 czerwiec 2012, Oporto, Portugalia (prezentacja posterowa z krótkim komunikatem ustnym).
5. **Elżbieta Świętek**, Wojciech Macyk, *Redox characterization of semiconductors based on spectroelectrochemical measurements*, International Photochemistry Conference ICP2013, 21-26 lipiec 2013, Leuven, Belgia (referat).

**Współautorstwo prezentacji konferencyjnych:**

1. Wojciech Macyk, Justyna Dzierdzińska, **Elżbieta Świętek**, *Determination of spectral and redox properties of heterogenous photocatalysts*, Workshop on Photocatalysis and its Application in Removal of Contaminants, 17-18 marca 2010, Kraków, Polska.

**Udział w projektach badawczych:**

1. Projekt badawczy finansowany przez NCN – PRELUDIUM, *Charakterystyka redoksowa półprzewodnikowych materiałów fotokatalitycznych metodą spektroelektrochemiczną - rozwinięcie metody i jej zastosowanie w badaniach materiałów tlenkowych i siarczkowych*, projekt 2011/01/N/ST5/05542, kierownik projektu i wykonawca.

2. Dotacja na działalność naukową w ramach WFRSN: *Materiały do zastosowań fotokatalitycznych i fotoelektrochemicznych*, projekt PSP K/DSC/000110, wykonawca.
3. Projekt badawczy finansowany przez NCN – OPUS, *Fotokataliza w świetle widzialnym – kompleksy tytanu(IV) jako fotosensybilizatory  $TiO_2$* , projekt 2011/01/B/ST5/00920, kierownik projektu: dr hab. Wojciech Macyk (prof. UJ), wykonawca.
4. *Zwiększenie liczby wysoko wykwalifikowanych absolwentów kierunków ścisłych Uniwersytetu Jagiellońskiego* UDA-POKL.04.01.02-00-097/09-00; przygotowanie konspektu zajęć laboratoryjnych (1 ścieżka) z przedmiotu: Laboratorium Otwarte, moduł: Chemia nieorganiczna i strukturalna, dla 3 roku Chemii.